

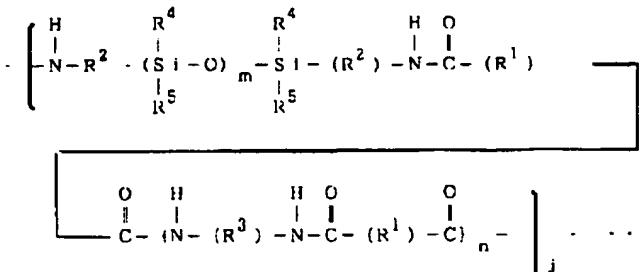
COSMETIC CONTAINING SILICONE COPOLYMER**Publication number:** JP2001081009**Publication date:** 2001-03-27**Inventor:** HAYASHI AKIO; AKASHI MITSURU**Applicant:** NOF CORP; AKASHI MITSURU**Classification:****- international:** C08G77/455; C08G77/00; (IPC1-7): A61K7/00; C08G77/455**- european:****Application number:** JP19990258117 19990910**Priority number(s):** JP19990258117 19990910**[Report a data error here](#)****Abstract of JP2001081009**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject cosmetic excellent in gluey feeling, smoothness and gloss or the like for hair, sun proof, adhesion for manicure, glossiness, water repellency or the like by including a specified silicone copolymer. **SOLUTION:** This cosmetic is obtained by including a silicone copolymer of formula I [R1 and R3 are each a divalent aromatic organic residue; R2 is a 1-6C alkylene; R4 and R5 are each a 1-7C hydrocarbon group, substituted hydrocarbon group or (substituted) aromatic group; m is 10-200; n is 0.1-50 based on the average recurring unit number; j is 2-100 based on the recurring unit number] (e.g. a copolymer of formula II). The weight average molecular weight of the silicone copolymer is preferably 5,000-5,000,000 and the preferable compounding ratios are 1-50 wt.% for make-up cosmetics, 1-20 wt.% for lipstick cosmetics, 0.1-50 wt.% for hair cosmetics and 0.05-50 wt.% for manicure cosmetics.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式[1]



(式中、R¹およびR³は2価の芳香族系有機残基、R²は炭素数が1~6のアルキレン基、R⁴及びR⁵は同一または異なる基であって炭素数が1~7の炭化水素基、置換炭化水素基、芳香族基または置換芳香族基を示す。またmは10~200の整数、nは繰り返し数の平均値で0.1~50の数を示す。jは繰り返し単位の数で2~100を示す。)で表されるシリコーン共重合体を含有する化粧料。

【請求項2】 シリコーン共重合体が重量平均分子量で、5,000~5,000,000である請求項1記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のシリコーン共重合体を含有してなる化粧料に関する。より詳細には、皮膚用化粧料、口紅、ヘアオイルおよびマニキュア等に優れた化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より化粧料として多用されているシリコーン素材は、ケイ素原子と酸素原子が交互に結合した無機質のシロキサン結合を有し、更にケイ素原子にメチル基やフェニル基などの有機基をもつため、無機と有機の両方の特性をもつことで知られている。このようなシリコーン素材は、界面特性、耐熱性、耐薬品性、気体透過性、あるいは電気絶縁性等の特性を持つことから、化粧料を始め、多くの産業分野で使用されている。特に化粧料用のシリコーン素材は、ストレートオイルや各種変性シリコーン素材が、化粧品原料基準(基原基)又は化粧品原料基準外成分規格(基外規)に従来から記載されていることからもわかるように、これまでにも数多く知られている。これはシリコーン素材が、化粧料に適した次のような特性をもっているためである。i) 生理的に不活性(安全性が高い)、ii) 無色透明、無臭、ii) 热安定性、酸化安定性が高い、iv) 握水性、握油性に優れる(汗、皮脂による化粧くずれを抑える)、v) 潤滑性(炭化水素油に比べてベタツキ感が少なく、サラリとした感触)、vi) 低い表面張力(皮膚、髪への広がり易さ)、vii) 高気体透過性(皮膚呼吸を妨げない)、viii) つや出し(髪に光沢を付与)などの特性で

【化1】

ある。

【0003】この中でも、特にベタツキが無く、サラリとした軽い感触をもつことが、シリコーン素材が化粧料として用いられる主な要因となっている。例えば、シリコーン素材は基本的に無色透明、無臭であるため、無香性、微香性の特徴を持ち、化粧くずれせず、携水性、潤滑性にも優れたメイクアップ用のファンデーションの基材として従来から利用されている。

【0004】その一方、シリコーン素材には、炭化水素系化粧料原料との相溶性が悪いという欠点がある。これについて、配合技術や組成をコントロールすることにより、また、有機変性することにより解決が試みられてきた。これまでに知られているシリコーンと炭化水素系化合物の組成物としては次のものが開示されている。特開平8-208441号公報にはポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体とビニルビロリドン-酢酸ビニル共重合体とからなる組成物が知られている。また、特開平9-059132号公報等にはポリエーテル変性シリコーン素材およびその組成物が開示されている。また特開平8-169810号公報には、バーフルオロアルキル変性シリコーンが開示され、汚れ防止能も付与できることが知られている。更に、特開平9-175951号公報には、シロキサンセグメントと従来のセット用樹脂分子内に組み込んだシリコーンベンダントを有するポリオキシアルキレンエーテル化合物が開示されおり、また、特開平9-157339号公報にはシロキサンセグメントとエチレン性不飽和カルボン酸単位からなるブロック共重合体が開示されている。

【0005】また、特開平9-136901号公報では、セルロースにシロキサンをグラフト化させた素材が開示されており、特開平8-253539号公報では、洗髪料用にアミン変性のシリコーンが開示されている。他方、紫外線を皮膚や頭髪から守るため、化粧料の成分として紫外線吸収剤および紫外線散乱剤が従来から用いられている。一般に化粧料に用いられているUV-A吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ジベンゾイルメタン類が用いられ、UV-B吸収剤としてケイ皮酸類等が知られている。特開平9-263520号公報には前記のUV-A吸収剤用のシリコーン系ベンゾフェノン系誘導

体が、またさらに、特開平8-268856号公報、特開平8-127519号公報には、前記のUV-B吸収剤用のシリコーン系ケイ皮酸誘導体が開示されている。

また、特開平9-012425号公報には、化粧料用の高付着性のポリシロキサングラフトを含有するポリウレタンやポリ尿素のブロック共重合体が開示されている。

【0006】この他、特開平9-12425号公報には、ウレタン結合または尿素結合にてポリシロキサン連鎖と脂肪族または芳香族の炭化水素基とをブロック重結合させた共重合体が化粧料または皮膚科用組成物として開示されている。このように従来から、シリコーン素材は、シロキサンの長さや、アルキル基の組成を変えて、硬い皮膜から柔らかい皮膜まで、特性を自由にデザインできる特徴を生かし、種々開発されてきた。しかしながら、アルキル変性シリコーン、例えばポリエーテル変性シリコーンなどは、ジメチルポリシロキサンをはじめとする種々の化粧料原料との親和性に優れ、広範囲の化粧料に処方されてはいるものの、アルデヒドをはじめとする不快な臭氣があり、これらが経時変化によりさらに増大するという問題点があった。換言すれば、すなわち、無臭で経時的にも安定な炭化水素変性シロキサンポリマー材料が求められていた。また、液状の、ポリエーテル変性シリコーンオイルは、界面活性効果、潤滑性、整泡性があり、また乳化剤としても使用できるので需要があるが、毛髪と親和性が高く、毛髪化粧料に適しているなどの、特定の機能に対してより優れた効果をもつものが求められていた。この様に、シリコーン素材が種々開発され、その化粧料としての有用性は明確にされてきた。しかしながら、化粧料の各用途に用いた場合、必ずしも十分満足できる性能が得られていないのが現状である。

【0007】一方、最近ではシロキサンポリマーとアラミドとをブロック共重合して複合化した重合体（特公平1-23490号公報、特開平1-12384号公報）が提案され、この重合体が生体適合性材料として優れること（特開平2-203863号公報及び特開平5-285216号公報）、並びにこの重合体がコンタクトレンズ用材料として利用できること（特開平6-313864号公報）が提案されている。しかし、このものを化粧料として用いた例は、全く知られていなかった。これらの現状から、シリコーン材料が本来具備している優れた特性を失うことなく、人体や環境に対する安全性をたもちつつ、従来のシリコーン素材の優れた機能を生かした、最適な化粧料が求められるようになってきており、化粧料への適合化が十分なされたシリコーン素材からなる、新規化粧料が強く求められるようになっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、日焼け防止、撓水性、毛髪に対するべたつき感、すべり性、つや等、マニキュアの付着性、光沢性、撓水性等に優れたシリコーン共重合体の化粧料を提供することにある。

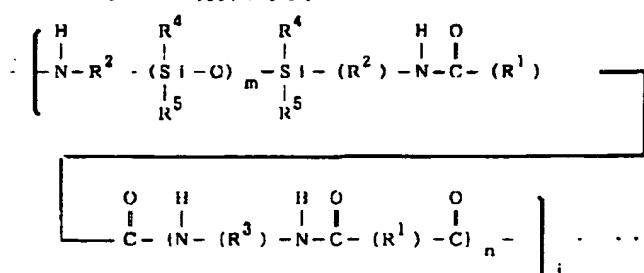
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題点に鑑み銳意検討した結果、特定のシリコーン共重合体が、化粧料として優れた特性を有することを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明は次の（1）および（2）である。

（1）下記式〔1〕

【0010】

【化2】



【0011】（式中、R¹およびR³は2価の芳香族系有機残基、R²は炭素数が1～6のアルキレン基、R⁴及びR⁵は同一または異なる基であって炭素数が1～7の炭化水素基、置換炭化水素基、芳香族基または置換芳香族基を示す。またmは10～200の整数、nは繰り返し数の平均値で0.1～50の数を示す。jは繰り返し単位の数で、2～100を示す。）で表されるシリコーン共重合体を含有した化粧料。

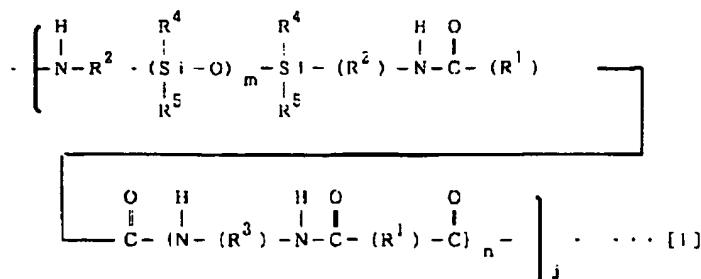
【0012】（2）シリコーン共重合体が重量平均分子量で、5,000～5,000,000である前記の化粧料。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の化粧料に用いるシリコーン共重合体は、下記の式〔1〕

【0014】

【化3】



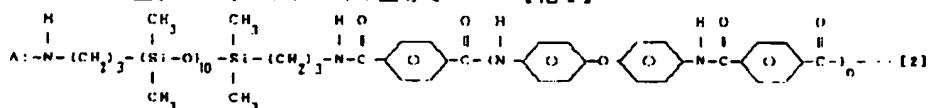
【0015】で表されるシリコーン共重合体である。式中、R¹およびR³は2価の芳香族系有機残基を示し、好ましくはp-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニレン基、4, 4'-ジフェニレンエーテル基、4, 3'-ジフェニレンエーテル基、4, 4'-ジフェニレン基、4, 3'-ジフェニレン基、4, 4'-フェニレンジメチレン基、4, 4'-チオジフェニレン基、4, 3'-チオジフェニレン基、4, 4'-アロビレンジフェニレン基、4, 3'-アロビレンジフェニレン基、4, 4'-メチレンジフェニレン基、4, 3'-メチレンジフェニレン基等である。R²は炭素数が1～6のアルキレン基を示し、好ましくはメチレン基、エチレン基、アロビレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等である。R⁴及びR⁵は同一または異なる基であって炭素数が1～7の炭化水素基、置換炭化水素基、芳香族基または置換芳香族基を示し、具体的には、ヒドロキシフェニル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、β-フェニル(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、アジドベンゾイルオキシアルキル基、メルカブトアルキル基等である。

ある。また、mは10～200の範囲にある整数を示し、好ましくは15～100である。mが10未満の場合は、シリコーンとしての特性が発現し難くなるので好ましくない。mが200を越える場合は、芳香族基や炭化水素基の特性が十分に表れないので好ましくない。また、nは繰り返し数の平均値で0.1～50の範囲にある整数を示し、好ましくは10～40である。nが50を越える場合は、相溶性が劣り他の化粧料との混合が困難となる。また、jは構成単位の繰り返し数で2～100の数である。好ましくは10～80である。jが2未満の場合は、特性が現れにくくなる。jが100を越える場合は、潤滑性が低下する。

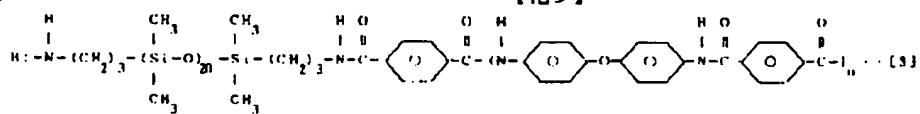
【0016】本発明で用いる化粧料のシリコーン共重合体は、式【1】で表されるシリコーン共重合体であればいかなるシリコーン共重合体でも用いられるが、例えば具体例としては、次の構造式A～GおよびH～Kで示されるシリコーン共重合体が挙げられる。まず、構造式A～Gを以下に示す。

[0017]

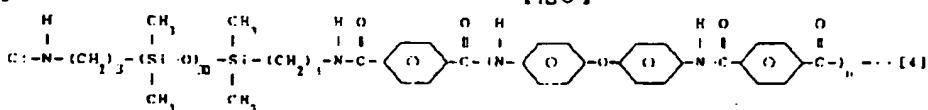
【化4】



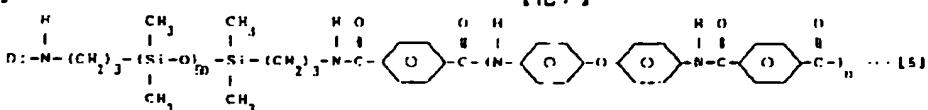
[0018]



[0019]

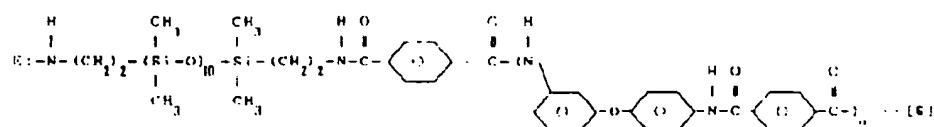


[0020]



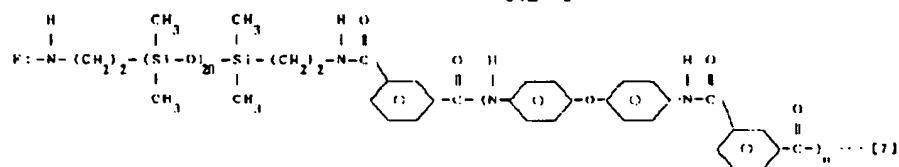
[0021]

148



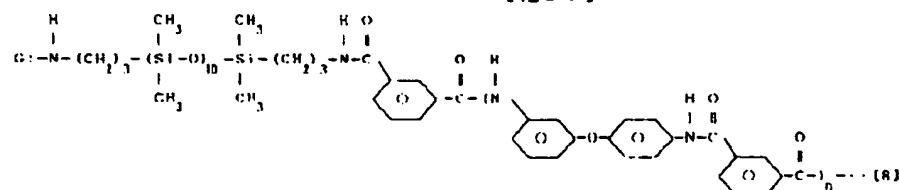
【0022】

〔化9〕



[0023]

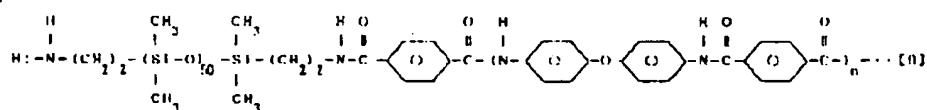
〔化10〕



【0024】更に、構造式H～Kを以下に示す。

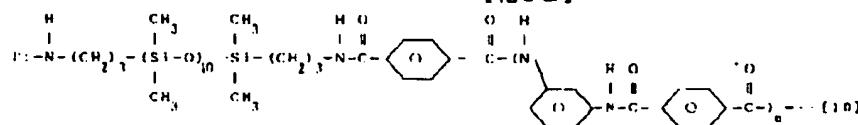
[化11]

[0025]



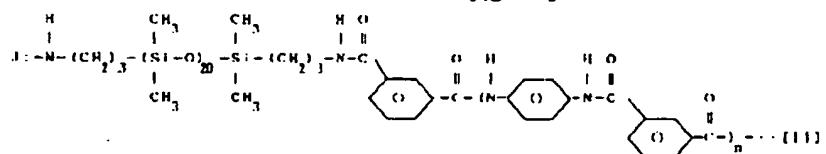
(0026)

[化12]



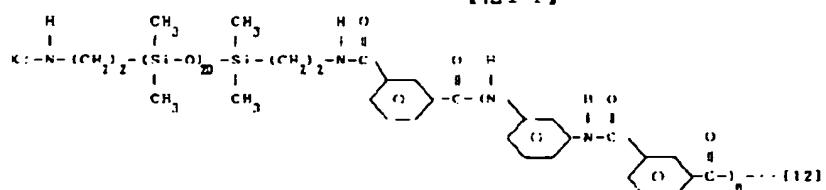
【0027】

【化13】



[0028]

【化14】

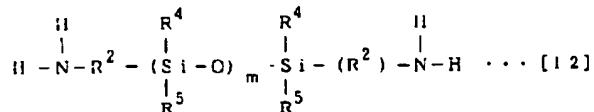


【0029】前記のシリコーン共重合体は、通常知られる方法で適宜合成することができるが、例えば、特開平1-123824号公報、特開平6-313864号公報、あるいは*Macromolecules*、第2巻、第4143頁(1989年)に示される製造方法に準じ

て合成することができる。具体的には、例えば式 [12]

(0030)

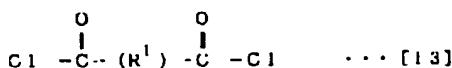
【化15】



【0031】(式中、R²は炭素数が1~6のアルキル基、置換炭化水素基、芳香族基、または置換芳香族基であり、R⁴及びR⁵は同一および異なる基であって炭素数が1~7の炭化水素基、置換炭化水素基、芳香族基または置換芳香族基を示す。またmは10~200の整数を示す。)で表されるジアミノ化合物と、式[13]

【0032】

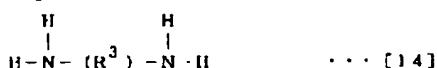
【化16】



【0033】(式中、R¹は2価の芳香族系有機残基を示す。)で表されるジカルボン酸クロリド、及び式[14]

【0034】

【化17】



【0035】(式中、R³は2価の芳香族系有機残基を示す。)で表されるジアミノ化合物と、脱塩化水素剤の存在下で、適当な溶媒中で、乾燥条件下に-80~60°Cの適当な温度で反応させ、その後にアルコールや水などを貧溶媒として沈殿、単離する方法でも前記のシリコーン共重合体を得ることができる。前記の溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグライム、アセトニトリル、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

【0036】次に、本発明のシリコーン共重合体を用いた化粧料の具体的な態様について記載するが、例えば、化粧料一般、メーキャップ化粧料、口紅用化粧料、毛髪用化粧料、マニキュア用化粧料等が挙げられる。式[1]で表されるシリコーン共重合体は、前記の目的とする化粧料によるが、シリコーン共重合体のシロキサンセグメントの組成が重量百分率でおおよそ1~99重量%のものを用いることが好ましい。シリコーン共重合体のシロキサンセグメントの組成は、20~80重量%では皮膜性に優れる。特に共重合体のシロキサンセグメントの組成が、20~70重量%ではべたつきがない。また、80~99重量%では、室温で流動性がある。一方、芳香族アミドの成分が50~99重量%の場合には、硬い皮膜をつくる性質があり、その性質を効果的に利用することが可能である。例えば、式[1]で表されるシリコーン共重合体は、化粧料一般では、重量平均分子量が5,000~5,000,000で、好ましくは重量平均分子量が10,000~500,000である。メーキャップ化粧料では、重量平均分子量が5,000~5,000,000が好ましく、さらに好ましくは重量平均分子

量が10,000~500,000である。また、その配合量は、1~50重量%、好ましくは、10~40重量%である。またさらに、シリコーン共重合体のシロキサンセグメントの組成は、80~99重量%では化粧持ちが悪くまた二次付着性が劣るので好ましくない。口紅用化粧料では、式[1]で表されるシリコーン共重合体の重量平均分子量は、10,000~200,000が望ましい。好ましくは配合量は、1~20重量%である。さらに好ましくは、0.01~8重量%である。毛髪用化粧料では、式[1]で表されるシリコーン共重合体の重量平均分子量は、5,000~5,000,000が好ましく、さらに好ましくは、10,000~500,000である。式[1]で表されるシリコーン共重合体の配合量は、0.1~50重量%、より好ましくは、0.2~30重量%であり、特にリンス等の場合には、0.1~10重量%、より好ましくは、0.2~8重量%である。一般的な整髪料としては、0.1~20重量%で、より好ましくは、0.2~10重量%である。マニキュア用化粧料では、式[1]で表されるシリコーン共重合体の重量平均分子量は、5,000~5,000,000が好ましく、さらに好ましくは、10,000~500,000である。式[1]で表されるシリコーン共重合体の配合量は、0.05~50重量%、より好ましくは、1~30重量%である。

【0037】前記の化粧料一般とは、より詳細には、例えば、パウダーファウンデーション、コンパクト、ツーウェイケーキ、フェイスパウダーなどの白粉類；アイシャドー、パウダーブラシ、マスカラ、リップスティック、リップグロス、リップペンシル、アイライナー、アイブロウペンシルなどの部分化粧料類；乳化型ファウンデーション、メーキャップベースなどの乳化型製品類；粉末パック、クレンジングパック類；サンスクリーンクリーム、クリーム、ハンドクリーム、制汗剤、ローション化粧水などの基礎化粧料類、ベビーパウダー、ボディーパウダーなどの全身用化粧料などが挙げられる。また皮膚用化粧剤としては、ファウンデーション、日焼け止めクリーム、日焼け止めローション、ひげ剃りクリーム、ローション、制汗剤、ボディローション、ハンドクリーム等が挙げられる。口紅用化粧料としては、液状口紅、リップスティック、リップグロス、リップペンシル等が挙げられる。毛髪用化粧料としては、ヘアフォーム剤、シャンプー、リンス、リンスインシャンプー、毛髪造形ローション、ヘアースプレー、ヘアムース、ヘアクリーム、ヘアブロー、ヘアオイルなどの毛髪化粧料が挙げられる。また、メーキャップ化粧料としては、粉末と油分で構成される固体ファンデーション、油性ファンデ

ーション、頬紅、アイシャドーなど種々の形態と種類がある。さらに、マニキュア用化粧料としては、ネールエナメルなどマニキュア類が挙げられる。

【0038】前記の化粧料であればいかなるものでもよく、その化粧料は、一般に知られる方法を用いて、式[1]で表されるシリコーン共重合体の特定量を化粧料に配合することにより製造できる。化粧料の形態は、特に限定されず、通常知られているいづれであってもよく、極めて優れた効果を発揮する化粧料を簡便に得ることができる。

【0039】前記の化粧料に配合する場合、例えば式[1]で表されるシリコーン共重合体は、化粧料用剤である低沸点環状シリコーンや低沸点イソパラフィン系炭化水素に溶解したり、水溶性多価アルコールまたはノニオン、アニオン、カチオン型の各乳化剤でエマルジョンとして皮膚用化粧料にしたり、化粧料用剤である低粘度シリコーン等と配合した組成物からなる口紅用化粧料にしたり、アラビアゴム、ヒドロキシセルロース、密ロウ、黒色の酸化鉄等からなる組成物に配合したマスク用化粧料にしたり、あるいは毛髪用化粧料などすることもできる。

【0040】本発明に用いる式[1]で表されるシリコーン共重合体は、分子内に芳香族基とアミド結合からなるアラミドセグメントをもっているため、被膜形成能に優れる。またさらに、本発明のシリコーン共重合体はレジン状、ゴム状の形状を有し、揮発性油分と組み合わせて用いることにより、例えば、皮膚用化粧料、口紅等において乾燥後ベタツキがなく、触れても転写しない被膜を形成することができる。また、従来のトリメチルシリコサンよりも、耐水性、耐油性をもった被膜剤として化粧持向上に大きな効果を発揮できることから、あらゆる化粧料に用いることのできる汎用性のある化粧料原料として使用することができる。

【0041】本発明の化粧料には、式[1]で表されるシリコーン共重合体に、目的に応じて本発明の効果を損なわない範囲内で、オリーブ油、ヤシ油、サフラワー油、ヒマシ油、綿実油などの油脂類；ラノリン、カルナバロウなどのロウ類；流動パラフィン、スクワラン、ワセリンなどの炭化水素油；脂肪酸類；アルコール類；ミリスチン酸イソプロピルなどのエステル類；ジメチルボリシリコサン、メチルフェニルボリシリコサンなどのシリコーン油；シリコーン樹脂；アロビレングリコール、ジアロビレングリコール、1、3-ブチレングリコール、グリセリン、イソブレングリコール、ポリエチレングリコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩、ポリ(2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン)等の保湿剤；トコフェロール等酸化防止剤；メチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤；カオリン、タルク等の粉末；パール化剤；無機顔料；界面活性剤；増粘剤；消炎剤；ビタミン；ホルモン

等の薬剤；香料などの成分を配合することができる。

【0042】以下に、これらのメーキャップ化粧料、口紅用化粧料、毛髪用化粧料、マニキュア用化粧料について、さらに詳細に記載する。

【0043】(メーキャップ化粧料について)本発明のメーキャップ化粧料は、式[1]で表されるシリコーン共重合体を通常知られる処方成分に適宜添加、または代替え成分として配合して調製することで、簡便に得ることができる。

【0044】また、シリコーン共重合体の配合量が1重量%未満であるとき、化粧持ちは向上させ、衣類への二次付着性の低減に対し、効果はほとんどない。さらに、シリコーン共重合体の配合量が50重量%を超えた場合も、化粧持ちは向上させる効果あるいは二次付着性の低減に対する効果も変わらないばかりではなく、メーキャップ化粧料の塗布時の「のび」等の使用性も悪くなり、化粧料としての基本機能を損なうことになり、好ましくない。

【0045】本発明のメーキャップ化粧料には、揮発性油分が使用されるが、前記揮発性油分の具体例としては、軽質イソパラフィン、デカメチルペンタシクロシリコサン、オクタメチルテトラシクロシリコサン、ヘキサメチルトリシクロシリコサン、ジメチルポリシリコサン、メチルフェニルボリシリコサン、パーカルオロ有機化合物等が挙げられる。好ましくは、常圧における沸点が60～260℃の範囲である揮発性炭化水素油である。

【0046】揮発性油分の配合量は化粧料に対して、1～90重量%、好ましくは、5～50重量%である。配合量が1重量%未満であるとき、期待する化粧持ちは向上および二次付着性の低減の効果は得られず、配合量が90重量%を超えるとメーキャップ化粧料を構成するのに必要な粉末などの配合量が減少し、メーキャップ化粧料としての機能を失ってしまい好ましくない。

【0047】本発明のメーキャップ化粧料においては、外観安定性や粘度、硬度などの効果を損なわない範囲内で、メーキャップ化粧料に一般的に使用される各種の油性成分、界面活性剤、着色剤、粉末、ワックス、紫外線吸収剤、保湿成分、柔軟成分、香料、安定化剤等を配合することが可能である。

【0048】本発明のメーキャップ化粧料に使用される油性成分としては、通常使用されるものが挙げられ、例えば、液体油脂、固体油脂、ロウ類、炭化水素油等が挙げられる。使用できるワックス類は化粧料に一般に用いられるものでよい。界面活性剤としては、各種の親油性非イオン界面活性剤が挙げられる。

【0049】本発明のメーキャップ化粧料に使用される粉末としては、通常使用される有機あるいは無機の粉末が挙げられる。また、各種の顔料等も配合しても構わない。前記のワックス成分の配合量は、一般的に1～30

重量%である。

【0050】(口紅用化粧料について) 本発明の口紅用化粧料は、例えば、揮発性シリコーン油5~60重量%、式[1]で表されるシリコーン共重合体0.01~8重量%、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシリコサン系界面活性剤0.1~15重量%、有機変性粘土鉱物0.1~7重量%、水2~60重量%、化粧料用粉体2~40重量%を混合して口紅用化粧料組成物とすることができる。

【0051】本発明の口紅用化粧料は、環状ジメチルポリシリコサンではオクタメチルシクロテトラシリコサン(以下環状シリコーン(4量体)と略す)やデカメチルシクロペンタシリコサン(以下環状シリコーン(5量体)と略す)を使用してもよく、また直鎖状のジメチルポリシリコサンでは25°Cでの粘度が5c s以下のものを使用してよい。揮発性シリコーン油は直鎖、環状のものを組み合わせて使用することも可能で、その配合量は5~60重量%、好ましくは、10~50重量%であり、配合量が少ない場合は系全体の粘度が高くなり、塗布具での使用が困難となり使用性が悪化することがあるが、特に問題なく使用できる場合もある。また、環状シリコーン油を使用する場合、特に限定されないが、場合により環状シリコーン(4量体)と環状シリコーン(5量体)の比率を好ましくは8:2~2:8の間にすることができる。この割合であれば低温での安定性が良好で適度な揮発速度となり、使用性が良好となることがある。

【0052】本発明の口紅用化粧料で使用する水は、特に限定されないが、場合により2~60重量%、好ましくは4~50重量%を配合することができる。この範囲より少ないと唇に潤いを与えることができず唇が乾燥し、多いと内相比が高くなり過ぎ安定性が悪化することがある。内相の水系には水以外にアルコール、多価アルコール、酸、その塩、アルカリ、水溶性高分子、色素、保湿剤、防腐剤、水溶性薬効剤等の水溶性物質を本発明の効果を損なわない程度に配合することも可能であり、適宜選択できる。

【0053】化粧料用粉体の配合量は特に限定されないが、2~40重量%、好ましくは5~30重量%である。この範囲より少ないと口紅の乾燥速度が遅くなることがあり、また、発色も弱く口紅として適さない場合がある。配合量が多すぎると乾燥速度は速くなるが、粘度が高くなり塗布具を使用したときの取れが悪化し、また、塗布後の化粧膜が不均一となり、化粧映え、化粧持ちが悪化することがある。

【0054】本発明の口紅用化粧料にはその効果を阻害しない限りにおいて、化粧料に通常使用可能な成分を配合することができる。例えば、天然色素、紫外線吸収剤、保湿剤、冷感剤、防腐剤、酸化防止剤、界面活性剤、香料、ビタミン、ホルモン等の薬効成分、油ゲル化

剤、pH調整剤等が挙げられる。

【0055】(毛髪用化粧料について) 本発明の化粧料は、毛髪用化粧料として特に優れている。本発明の毛髪用化粧料は、式[1]で表されるシリコーン共重合体を毛髪用化粧料として通常知られる処方成分に適宜添加、または代替え成分として配合して調製することで、式[1]で表されるシリコーン共重合体を含む毛髪用化粧料を得ることができる。

【0056】本発明の毛髪用化粧料は、種々の使用形態の組成物とすることができます。例えば、一般整髪料、シャンプー剤、リンス剤、トリートメント剤、セット剤、バーマネントウェーブ液など種々の使用形態とすることができます。剤型も、液状、クリーム状、水性エマルジョン状、ゲル状等とすることができます。

【0057】本発明の毛髪用化粧料は、式[1]で表されるシリコーン共重合体を唯一の重合体成分としても、従来から知られているような整髪料用の天然重合体、天然系変性重合体、合成系重合体と併用してもよい。さらに、界面活性剤、増粘剤、ハドロトローブ、乳濁剤、コンディショニング剤、油脂類、保湿剤、高級脂肪酸エステル、グリセリン、ポリエチレングリコールなどの可塑剤、着色剤、殺菌剤、香料等の種々の添加剤を併用することもできる。本発明の毛髪化粧料の特に好ましい使用態様は、エアゾール形式へアスプレー、ポンプ方式へアスプレー、フォーム状エアゾール、ヘアミスト、セットローション、ヘアスタイリングジェル、ヘアリキッド、ヘアクリーム、ヘアオイルなどの整髪料が含まれ、これらは、可溶化、乳化、粉末分散系、油-水の2層系、油-水-粉末の3層系等のいずれでもかまわない。

【0058】式[1]で表されるシリコーン共重合体の重量平均分子量が5,000未満であると油状で、毛髪損傷防止効果が不十分であり、5,000,000を超えるとシリコーン油等の他の原料に溶解しにくくなり、配合することが難しいので好ましくない。

【0059】式[1]で表されるシリコーン共重合体を毛髪用化粧料組成物に配合する場合、液状の油に溶解して配合することが好ましい。また、毛髪用組成物中に別々に配合して系中で溶解させてもよい。液状油としては、公知の鎖状シリコーンや環状シリコーンまたはイソパラフィン系炭化水素等を挙げることができる。

【0060】イソパラフィン系炭化水素としては、常圧における沸点が60~260°Cの範囲にあるイソパラフィン系炭化水素を挙げることができる。例えば、エクソン社製の各種のアイソバー(登録商標)、シェル社のシェルゾール71(登録商標)、フィリップ社のソルトール100(登録商標)等を挙げることができる。

【0061】上記低沸点油は、任意の一種または二種以上を用いることができ、合計の配合量が高分子シリコーンに対して1~50倍(重量)が好ましく、毛髪化粧料組成物全量中の10~80重量%となるように選ぶこと

が好ましい。また毛髪用化粧料の中でも、洗浄用として配合する際には、0.1~20重量%が好ましい。

【0062】本発明の毛髪用化粧料には上記の構成成分の他に、目的に応じて本発明の効果を損なわない範囲内で、各種の配合物を加えてもよい。例えば、油分、水溶性多価アルコール、保湿剤、紫外線吸収剤、紫外線散乱剤、樹脂類、蛋白または蛋白分解物、防腐剤、各種アミノ酸、賦活剤、血行促進剤、抗脂漏剤、希釈剤、増粘剤、薬剤、香料、色剤等が挙げられる。

【0063】本発明の式【1】で表されるシリコーン共重合体は、また、シャンプー剤、リンス剤、トリートメント剤、セット剤、バーマントウェーブ剤などの場合には、0.1重量%~20重量%、好ましくは0.2~10重量%添加する。

【0064】(マニキュア用化粧料について)マニキュア用化粧料に用いられる式【1】で表されるシリコーン共重合体は、マニキュア液に通常用いられる溶媒系に溶解させて用いてもよい。

【0065】この溶媒系は乾燥時間を比較的短かくするため、本質的には揮発性の種々の有機溶媒の混合物を配合して用いる。これらの溶媒としては、通常知られる揮発性有機溶媒の中から適宜選択されるものでよいが、例えば、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸2-メトキシエチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸メチル、酢酸アミル及び酢酸イソブチルを挙げることができる。溶媒系は、また、ヘキサン又はオクタン等の飽和直鎖又は分岐鎖炭化水素；トルエンまたはキシレンの芳香族炭化水素等の希釈剤を含むことができる。また、揮発性溶媒として、例えば、エタノール、n-ブタノール、n-ブロバノール、イソブロバノール又はそれらの混合物を配合してもよい。

【0066】また、マニキュア液中に被膜形成物質を含ませてもよい。式【1】で表されるシリコーン共重合体はもともと被膜形成能を持つが、その他の通常知られる被膜形成物質を更に用いてもよい。例えば、ニトロセルロースのような被膜形成物質、ポリ醋酸ビニル等のポリビニル誘導体をマニキュア液中に存在させてよい。

【0067】さらに可塑剤もマニキュア用化粧料の全重

量に対して2~10重量%の濃度でマニキュア液中に含ませることができる。可塑剤は被膜の物理的強さを低下させることなしに被膜の可挠性の調節ができるものであればいかなるものを用いてもよい。また、本発明のマニキュア用化粧料には、一般にマニキュア用化粧料に使用されている樹脂を含有させることができる。用いられる樹脂としては、例えば、アリールスルホンアミドホルムアルデヒド樹脂またはアルキド樹脂のような樹脂をマニキュア用化粧料の全重量に対して0.5~1.5重量%の比率で含むこともできる。使用できるアリールスルホンアミドホルムアルデヒド型樹脂としては、周知のトルエンスルホンアミドホルムアルデヒド樹脂を挙げるができる。これらの樹脂は被膜形成性能を向上させながら、光沢及び付着を改良する。

【0068】本発明のマニキュア用化粧料のマニキュア液を着色したものにしたいときは、公知の天然の有機又は無機顔料の少なくとも1種以上を配合することもできる。用いられる顔料としては通常知られる化粧料用顔料であればいかなるものでもよく、例えば、有機顔料、無機顔料、添加剤等が挙げられる。顔料はマニキュア用化粧料の用途に応じて適宜決定されるが、通常はマニキュア液の全重量に対して0.01~2重量%の比率で含有させることができる。本発明のマニキュア用化粧料は、従来知られるマニキュア化粧料の公知の形状であればいずれでもよく、剤型は特に限定されない。

【0069】

【発明の効果】本発明の化粧料は、芳香族、アルキル基をシロキサン連鎖中に組み込んだシリコーン素材を含有するため、紫外線吸収剤として紫外線を皮膚や頭髪から守る効果がある。また、シロキサンとアルキル基、芳香族基等を化学結合させることによって、紫外線防止の持続性、あるいは溶液に対する溶解性、安全性等の観点から化粧品原料として有効である。また、本発明の化粧料を配合した各種の処方では、光沢性、皮膜特性、毛髪に対する使用性等に優れる。

【0070】

【実施例】以下に本発明を実施例によって詳細に説明する。次に用いた測定方法、条件を示す。

1. GPCによる分子量の測定条件:

GPCシステム : 東 SC-8020 SD-8013 CCP-E II AS-8010 CD-8010 PS-8010

カラム : Polymer Laboratories社 Mixed-B×2本

R I 検出器 : 日立製 L-3300RI

温度: 60°C

溶離液 : DMAc/MEK = 3/10(vol.) + 10mM LiCl

標準 : 標準の較正曲線を用いて、換算した

2. ¹H-NMRによる測定条件:

NMRシステム : JEOL JNM-EX 270 FT-NMR

溶媒 : DMF-d6:CC14=3:7(v:v)

基準ピーク : >Si(CH₃)₂由來のピークを、0.0749ppmにセットした。

【0071】合成例1:シリコーン共重合体PN-70 の合成(末端未処理)

3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 1.00 g (0.005 mol)、 α, ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(分子量: 1680) 4.2 g (0.0025 mol)、トリエチルアミン 1.52 g (0.015 mol)、イソフタル酸クロリド 1.52 g (0.0075 mol) および溶媒であるDMAc: THF = 1:1の混合溶媒 500 ml の混合液を、0°Cで反応開始させ、20分間攪拌した後、室温で70分間反応させた。得られた反応溶液をメタノール 100 ml 中へ注ぎ重合体を単離した。これを DMAc 溶媒へ溶解した後、0.5 μm のメンブランフィルターを使って済過し、更にメタノールへの再沈精製を2回繰り返し、精製重合体 5.81 g (収率 8.6%)を得た。減圧下で乾燥してシリコーン共重合体を得た。得られた重合体は仕込みのシロキサン成分約 70 重量% から PN-70 とした。統いて、GPC によって PN-70 の分子量分析を前記の条件に従い、行った。GPC による重量平均分子量は 87,000 であった。更に ¹H-NMR の分析結果は次の通りである。

【0072】¹H-NMR による測定結果: (δ) ppm 0.0749 ppm; s, >Si(CH₃)₂、0.6 ppm; t, Si-CH₂-C-C-N<、1.6 ppm; m, Si-C-CH₂-C-N<、3.3 ppm; m, Si-C-C-CH₂-N<、6.6-8.7 ppm; m, -Ph、8.3, 10.3 ppm; s, -NH CO-、(2.74, 2.91, 7.91 DMF-d6)。

以上の結果から、式 [1] において、R¹ = -m-C₆H₄-、R² = -(CH₂)₃-、R³ = -m-C₆H₄-O-p-C₆H₄-、R⁴ = -CH₃、R⁵ = -CH₃、m = 20。

2, n = 2, 0, j = 35, 2 のシリコーン共重合体が得られたことを確認した。

【0073】合成例2: シリコーン共重合体P-70の合成(末端処理)

3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 10.0 g (0.05 mol)、 α, ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(分子量: 1680) 42.0 g (0.025 mol)、トリエチルアミン 15.2 g (0.15 mol)、イソフタル酸クロリド 15.2 g (0.075 mol) および溶媒である DMAc: THF = 1:1 の混合溶媒 500 ml の混合液を、0°Cで反応開始させ、20分間攪拌した後、室温で70分間反応させた。その後、アセチルクロリド 0.59 g (0.0075 mol) と前記混合溶媒 10 ml との溶液を滴下し 30 分攪拌し、0°Cでトリエチルアミン 0.76 g (0.0075 mol) と前記混合溶媒 10 ml との溶液を加え 30 分攪拌、得られた反応溶液をメタノール 1000 ml 中へ注ぎ重合体を単離した。DMAc 溶媒へ溶解した後、0.5 μm のメンブランフィルターを使って済過し、更にメタノールへの再沈精製を2回繰り返し、精製重合体 33.5 g (収率、87%)を得た。減圧下で乾燥してシリコーン共重合体を得た。得られた重合体は、仕込みのシロキサン成分が約 20 重量% であることから PN-20 とした。統いて、前記の GPC、¹H-NMR の測定条件に従って、確認した。PN-20 の GPC による重量平均分子量は 45,000 であった。

量%であることから P-70 とした。統いて、前記の GPC、¹H-NMR の測定条件に従い合成例1と同様に P-70 の分子量分析、¹H-NMR の測定を行った。GPC による重量平均分子量は 87,000 であった。また ¹H-NMR による測定結果は、以下の通りである。

【0074】¹H-NMR による測定結果: (δ) ppm 0.0749 ppm; s, >Si(CH₃)₂、0.6 ppm; t, Si-CH₂-C-C-N<、1.6 ppm; m, Si-C-CH₂-C-N<、3.3 ppm; m, Si-C-C-CH₂-N<、6.6-8.7 ppm; m, -Ph、8.3, 10.3 ppm; s, -NH CO-、(2.74, 2.91, 7.91 DMF-d6)。

【0075】合成例3: シリコーン共重合体 PN-20 の合成(末端処理)

3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 14.0 g (0.07 mol)、 α, ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(分子量: 1680) 8.43 g (0.005 mol)、トリエチルアミン 15.2 g (0.15 mol)、イソフタル酸クロリド 15.2 g (0.075 mol) および溶媒である DMAc: THF = 1:1 の混合溶媒 500 ml の混合液を、0°Cで反応開始させ、20分間攪拌した後、室温で70分間反応させた。その後、アセチルクロリド 0.59 g (0.0075 mol) と前記混合溶媒 10 ml との溶液を滴下し 30 分攪拌し、0°Cでトリエチルアミン 0.76 g (0.0075 mol) と前記混合溶媒 10 ml との溶液を加え 30 分攪拌、得られた反応溶液をメタノール 1000 ml 中へ注ぎ重合体を単離した。DMAc 溶媒へ溶解した後、0.5 μm のメンブランフィルターを使って済過し、更にメタノールへの再沈精製を2回繰り返し、精製重合体 33.5 g (収率、87%)を得た。減圧下で乾燥してシリコーン共重合体を得た。得られた重合体は、仕込みのシロキサン成分が約 20 重量% であることから PN-20 とした。統いて、前記の GPC、¹H-NMR の測定条件に従って、確認した。PN-20 の GPC による重量平均分子量は 45,000 であった。

【0076】合成例4: シリコーン共重合体 PN-50 の合成(末端処理)

3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 12.0 g (0.06 mol)、 α, ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(分子量: 1680) 25.2 g (0.015 mol)、トリエチルアミン 15.2 g (0.15 mol)、イソフタル酸クロリド 15.2 g (0.075 mol) および溶媒である DMAc: THF = 1:1 の混合溶媒 500 ml の混合液を、0°Cで反応開始させ、20分間攪拌した後、室温で70分間反応させた。その後、アセチルクロリド 0.59 g (0.0075 mol) と前記混合溶媒 10 ml との溶液を滴下し 30 分攪拌し、0°Cでトリエチルアミン 0.76 g (0.0075 mol) と前記混合溶媒 10 ml との溶液を加え 30 分攪拌、得られた反応溶液をメタノール 1000 ml 中へ注ぎ重合体を単離した。DMAc 溶媒へ溶解した後、0.5 μm のメンブランフィルターを使って済過し、更にメタノールへの再沈精製を2回繰り返し、精製重合体 6.2 g (収率 8.2%)を得た。減圧下で乾燥してシリコーン共重合体を得た。得られた重合体は、仕込みのシロキサン成分が約 70 重

10m lとの溶液を加え30分攪拌、得られた反応溶液をメタノール1000m l中へ注ぎ重合体を単離した。DMAc溶媒へ溶解した後、0.5μmのメンブランフィルターを使って汎過し、更にメタノールへの再沈精製を2回繰り返し、精製重合体34.2g(収率64%)を得た。減圧下で乾燥してシリコーン共重合体を得た。得られた重合体は、仕込みのシロキサン成分が約50重量%であることからPN-50とした。統いて、前記のGPC、¹H-NMRの測定条件に従って、確認した。PN-50のGPCによる重量平均分子量は67,000であった。

【0077】合成例5：シリコーン共重合体PN-80の合成（末端処理）

3,4'-ジアミノジフェニルエーテル 5.00g (0.025mol)、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(分子量: 1680) 84.1g (0.050mol)、トリエチルアミン 15.2g (0.15mol)、イソフタル酸クロリド 15.2g (0.075mol) および溶媒であるD

MAC: THF = 1:1の混合溶媒500m lの混合液を、0°Cで反応開始させ、20分間攪拌した後、室温で70分間反応させた。その後、アセチルクロリド 0.59g (0.0075mol)と前記混合溶媒10m lとの溶液を滴下し30分攪拌し、0°Cでトリエチルアミン 0.76g (0.0075mol)と前記混合溶媒10m lとの溶液を加え30分攪拌、得られた反応溶液をメタノール1000m l中へ注ぎ重合体を単離した。DMAc溶媒へ溶解した後、0.5μmのメンブランフィルターを使って汎過し、更にメタノールへの再沈精製を2回繰り返し、精製重合体18.3g(収率17%)を得た。減圧下で乾燥してシリコーン共重合体を得た。得られた重合体は、仕込みのシロキサン成分が約80重量%であることからPN-80と命名した。統いて、前記のGPC、¹H-NMRの測定条件に従って、確認した。PN-80のGPCによる重量平均分子量は87,000であった。以上の結果を表1にまとめて示す。

【0078】

【表1】

表1

		合 成 例				
		1	2	3	4	5
重合体記号		PN-70	P-70	PN-20	PN-50	PN-80
原 料	ジアミン	3,4-ジアミノ ジフェニル エーテル	3,4-ジアミノ ジフェニル エーテル	3,4-ジアミノ ジフェニル エーテル	3,4-ジアミノ ジフェニル エーテル	3,4-ジアミノ ジフェニル エーテル
	酸クロリド	イソフタル酸 クロリド	イソフタル酸 クロリド	イソフタル酸 クロリド	イソフタル酸 クロリド	イソフタル酸 クロリド
	シリコーン	α, ω -ビス (3-アミノ-7-オ ビル)ボリ ジメチルシロキサン				
	末端処理の有無	なし	*あり	なし	なし	なし
		合成例1～5は同じ構造				
結果 構 造	R ¹	$-m \cdot C_6H_4 -$				
	R ²	$- (CH_2)_3 -$				
	R ³	$-m \cdot C_6H_4 - O - p \cdot C_6H_4 -$				
	R ⁴	$-CH_3$				
	R ⁵	$-CH_3$				
	m	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2
	n	2.0	2.0	14.0	4.0	0.5
	j	35.2	35.2	7.0	21.4	44.1
	分子量M _w	87000	87000	45000	67000	87000

【0079】*末端処理

いて下記の皮膚化粧料の処方により調製した。

<皮膚用化粧料の処方>

(1) 材ソ	25.0重量%
(2) 二酸化チタン	15.0重量%
(3) 赤酸化鉄	3.0重量%
(4) マイクロクリスチルワックス	4.0重量%
(5) 流動パラフィン	3.0重量%
(6) リピーチンセキオレート	1.0重量%
(7) テカホルシカロヘンシロキサン	39.0重量%
(8) シリコーン共重合体PN-70(合成例1)	8.0重量%
(9) ミリスチン酸イソブチル	2.0重量%
(10) 香料	適量
合計	100重量%

皮膚化粧料は、前記の(1)～(10)に示す原料を、前記に示される重量%で全量が100重量%になるよう配合して得られる。まず(4)(5)(6)(7)

【0080】参考例1：シリコーン共重合体PN-70

の紫外線防止効果の測定試験

合成例1で得られたシリコーン共重合体PN-70を少量取り、180℃の温度にしたホットプレス機にて加圧成形し、238μmの厚さのフィルム形状に成形した。このフィルムを紫外可視分光光度計に装着し、紫外線遮蔽性を測定したところ、380nmの波長において透過率(T%)が0%であった。シリコーン共重合体PN-70は、ほとんどUV-A線をカットする素材であった。このことから、シリコーン共重合体PN-70は、如何なる化粧料に用いられた場合にも、効果的に紫外線を防止するであろうことが示唆された。

【0081】実施例1：シリコーン共重合体PN-70

含有皮膚用化粧料の調製および評価試験

合成例1で得られたシリコーン共重合体PN-70を用

(8) (9) に示される原料を70~80°Cでかき混ぜて溶解させた後、原料(1) (2) (3)を添加して分散させた。これを脱気後、更に原料(10)を加えて所定の容器に充填してシリコーン共重合体PN-70含有皮膚用化粧料100重量%を得た。次に、調製したシリコーン共重合体PN-70含有皮膚用化粧料の性能を評価するため、以下の評価試験を行った。

【0082】3. [転写試験]

2枚の涙紙を用意して、一方には水を、もう一方にはスクワレンをしみ込ませた。この2枚の涙紙に対して、それぞれ別個に試験用皮膚用化粧料を適量塗布して乾燥させた無色のナイロン板を押し当てて、10回の上下動を行った。上下動終了後に、ナイロン板から涙紙上への試料の転写量を見積もるため、転写した化粧料の色の濃さを1名の実験観察者によって肉眼判定した。この時、全く転写しない場合を1点、僅かに転写する場合を2点、転写が著しい場合を3点とした。この転写試験は、水またはスクワレンをしみ込ませた涙紙を、試験毎に新しいものに交換して、5回繰り返して行った。この時、5回

$$SPF = \frac{\text{塗布部皮膚に紅斑を起こすのに要した最小の紫外線量}}{\text{無塗布部皮膚に紅斑を起こすのに要した最小の紫外線量}}$$

【0085】結果を表2に示す。日焼け防止試験の結果から、PN-70含有皮膚用化粧料は日焼け防止効果に優れていることがわかった。

【0086】実施例2:シリコーン共重合体PN-70含有皮膚用化粧料の調製および評価試験

実施例1で用いた原料のうち、(8)シリコーン共重合体PN-70を合成例2で得たシリコーン共重合体PN-70に変えた以外は、実施例1と同様に行って皮膚用化粧料の調製し、評価試験を行った。結果を表2に示す。

【0087】実施例3:シリコーン共重合体PN-20含有皮膚用化粧料の調製および評価試験

実施例1で用いた原料のうち、(8)シリコーン共重合体PN-70を合成例3で得たシリコーン共重合体PN-20に変えた以外は、実施例1と同様に行って、皮膚用化粧料を調製し、評価試験を行った。結果を表2に示す。

【0088】実施例4:シリコーン共重合体PN-50含有皮膚用化粧料の調製および評価試験

実施例1で用いた原料のうち、(8)シリコーン共重合体PN-70を合成例4で得たシリコーン共重合体PN

の転写試験の試験及び評価は同一人物によって行われた。水またはスクワレンをしみ込ませた涙紙に対する5回の転写試験の評点の平均値をとり、結果を表2に示す。

【0083】4. [日焼け防止試験]

日焼け防止試験は、動物を用いたSPF (Sun Protection Factor) 測定法にて行い、日焼け防止効果を評価した。まず、背部毛を脱毛クリームにて除去したモルモットを準備した。これに、試験用皮膚用化粧料を $2\mu\text{l}/\text{cm}^2$ になるよう塗布した。15分後に紫外線ランプ(東芝FL-SE型)を用いて、一定時間紫外線を照射した。照射後24時間経過した時点で、試料塗布部及び試料無塗布部の白斑を観察し、かすかな白斑を起こすに要する最小の紫外線量を求めた。求めた最小紫外線量から式(1)に従いSPFを計算した。

【0084】

【数1】

—50に変えた以外は、実施例1と同様に行って、皮膚用化粧料を調製し、評価試験を行った。結果を表2に示す。

【0089】実施例5:シリコーン共重合体PN-80含有皮膚用化粧料の調製および評価試験

実施例1で用いた原料のうち、(8)シリコーン共重合体PN-70を合成例5で得たシリコーン共重合体PN-80に変えた以外は、実施例1と同様に行って、皮膚用化粧料を調製し、評価試験を行った。結果を表2に示す。

【0090】比較例1:ポリジメチルシロキサン含有皮膚用化粧料の調製および評価試験

実施例1で用いた原料のうち、(8)シリコーン共重合体PN-70をポリジメチルシロキサン(信越化学工業社製、商品名KF96A)に変えた以外は、実施例1と同様に行って、皮膚用化粧料を調製し、評価試験を行った。結果を表2に示す。

【0091】

【表2】

表2. 皮膚化粧料の評価試験

	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	
シリコーン共重合体	PN-70	P-70	PN-20	PN-50	PN-80	KF96A
転写試験(評点)	1.6	1.6	1.0	1.4	1.8	2.4
UV遮け防止(SPF)	18.2	18.5	19.5	19.0	16.0	10.0

【0092】実施例6：シリコーン共重合体PN-70含有液状口紅の調製および評価試験
ポリジメチルシロキサン（信越化学工業社製、商品名KF96A）6.9重量%とシリコーン共重合体PN-70（合成例1で得られたもの）1.5重量%を70～80℃で攪拌溶解したものと、別に、グリセリルトリイソステアテート5.0重量%と赤色226号を10.0重量%とをローラ処理したものを加えて分散した。これを脱気後、適量の香料を加えて、全量100重量%の液状口紅を得た。次に、調製したシリコーン共重合体PN-70含有液状口紅の性能を評価するため、以下の評価試験を行った。

【0093】5. [転写試験]

この方法は前記4.の【転写試験】の試料の代わりに、作成した試料の液状口紅を適量塗って用いた以外は同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0094】実施例7：シリコーン共重合体PN-70含有液状口紅の調製および評価試験

実施例6で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例2で得たシリコーン共重合体PN-70に変えた以外は、実施例6と同様に行って、口紅の調製し、評価試験を行った。結果を表3に示す。

【0095】実施例8：シリコーン共重合体PN-20含有液状口紅の調製および評価試験

実施例6で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN

-70を合成例3で得たシリコーン共重合体PN-20に変えた以外は、実施例6と同様に行って、口紅の調製し、評価試験を行った。結果を表3に示す。

【0096】実施例9：シリコーン共重合体PN-50含有液状口紅の調製および評価試験

実施例6で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例4で得たシリコーン共重合体PN-50に変えた以外は、実施例6と同様に行って、口紅の調製し、評価試験を行った。結果を表3に示す。

【0097】実施例10：シリコーン共重合体PN-80含有液状口紅の調製および評価試験

実施例6で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例5で得たシリコーン共重合体PN-80に変えた以外は、実施例6と同様に行って、口紅の調製し、評価試験を行った。結果を表3に示す。

【0098】比較例2：比較試験用液状口紅の調製および評価試験

実施例6で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70をすべてポリジメチルシロキサン（信越化学工業社製、商品名KF96A）に変えた以外は、実施例6と同様に行って、口紅の調製し、評価試験を行った。結果を表3に示す。

【0099】

【表3】

表3. 口紅の評価試験

	実施例					比較例
	6	7	8	9	10	
シリコーン共重合体	PN-70	P-70	PN-20	PN-50	PN-80	KF96A
転写試験(評点)	1.6	1.7	1.2	1.5	1.8	2.4

【0100】以上の評価の結果、実施例6～10の液状口紅は、比較例2に比べて耐水性及び耐油性に優れていることが分かる。

【0101】実施例11：シリコーン共重合体PN-70含有ヘアオイルの調製および評価試験

ヘアオイルの処方

デカメチルシクロペンタシロキサン	60.0 重量%
ポリジメチルシロキサン	
(信越化学工業社製、商品名KF96A)	25.0 重量%
合成例1で得たシリコーン共重合体 (PN-70)	3.0 重量%
エタノール	10.0 重量%
香料	2.0 重量%
小計	100 重量%

前記の各成分を容器にとり、70~80°Cでかき混ぜて、溶解、混合させて、全量100重量%の粘性のある透明性のよい液状ヘアオイルを得た。次に、調製したシリコーン共重合体PN-70含有ヘアオイルの性能を評価するため、以下の評価試験を行った。

【0102】6. ヘアオイルの性能試験

6. 1 [手のべたつき評価試験]

手のひらにシリコーン共重合体PN-70含有ヘアオイルを1gとり、30秒間手でこすったあと、1名の専門評価員が手のべたつきを官能評価した。この時、全くべとつかない場合を○、ややべとつきがある場合を△、かなりのべとつきがある場合を×とした。

6. 2 [くし通りやすさ評価試験]

毛髪ストランド(4g)にシリコーン共重合体PN-70含有ヘアオイル2gを塗布し、くしで形を整え、3時間後にくし通りやすさを1名の専門評価員が官能評価した。この時、くし通りがよい場合を○、ややひっかかる場合を△、ひっかかる場合を×とした。

6. 2 [なめらかさ評価試験]

毛髪ストランド(4g)にシリコーン共重合体PN-70含有ヘアオイル2gを塗布し、3時間後になめらかさを1名の専門評価員が手触りで官能評価した。この時、なめらかな場合を○、ややなめらかな場合を△、なめらかでない場合を×とした。

6. 3 [毛髪のつや評価試験]

毛髪ストランド(4g)にシリコーン共重合体PN-70含有ヘアオイル2gを塗布し、3時間後に毛髪のつやを1名の専門評価員が、屋内蛍光灯下で目視で官能評価

した。この時、つやがある場合を○、ややつやがある場合を△、つやがない場合を×とした。以上の試験結果を表4に示す。

【0103】実施例12:シリコーン共重合体PN-70含有ヘアオイルの調製および評価試験

実施例11で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例2で得たシリコーン共重合体PN-70に変えた以外は、ヘアオイルの調製および評価試験とも実施例11と同様に行った。結果を表4に示す。

【0104】実施例13:シリコーン共重合体PN-20含有ヘアオイルの調製および評価試験

実施例11で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例3で得たシリコーン共重合体PN-20に変えた以外は、ヘアオイルの調製および評価試験とも実施例11と同様に行った。結果を表4に示す。

【0105】実施例14:シリコーン共重合体PN-50含有ヘアオイルの調製および評価試験

実施例11で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例4で得たシリコーン共重合体PN-50に変えた以外は、ヘアオイルの調製および評価試験とも実施例11と同様に行った。結果を表4に示す。

【0106】実施例15:シリコーン共重合体PN-80含有ヘアオイルの調製および評価試験

実施例11で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例5で得たシリコーン共重合体PN-80に変えた以外は、ヘアオイルの調製および評価試験とも実施例11と同様に行った。結果を表4に示す。

【0107】

比較例3:比較試験用ヘアオイルの調製および評価試験
実施例11で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70をすべてポリジメチルシロキサン(信越化学工業社製、商品名KF96A)に変えた以外は、ヘアオイルの調製および評価試験とも実施例11と同様に行った。結果を表4に示す。

【0108】

【表4】

表4. 毛髪化粧料の評価試験

	実施例					比較例
	11	12	13	14	15	
シリコーン共重合体	PN-70	P-70	PN-20	PN-50	PN-80	KF96A
手のべたつき	○	○	△	○	△	×
くし通りやすさ	○	○	△	○	△	△
なめらかさ	○	○	△	△	○	○
毛髪のつや	○	○	△	△	○	×

【0109】実施例16:シリコーン共重合体PN-70含有着色マニキュア液の調製および評価試験

ニトロセルロース10.82重量%とトルエンスルホンアミドホルムアルデヒド樹脂(アクゾ社製、商品名Ke

tjenflex MS80) 9.74重量%とアセチルクエン酸トリプチル(ファイザー社製、商品名CITROFLEXA4) 6.495重量%とトルエン30.91重量%と酢酸ブチル21.64重量%と酢酸エチル9.27重量%とイソプロピルアルコール7.72重量%とステアラルコニウム-ヘクトライト(Steara lkonium hectorite) 1.35重量%と顔料の1.0重量%と合成例1で得たシリコーン共重合体PN-70、1.00重量%とクエン酸0.055重量%とを混合溶解させ、全量100gの着色マニキュア液を得た。次に、調製したシリコーン共重合体PN-70含有的着色マニキュア液の性能を評価するため、以下の評価を行った。

【0110】7.1 [付着性評価]

試料のマニキュア液を、年令(18~35才の女性；平均年齢23.2才)の女性7名に一週間使用してもらい、その後に専門調査員が付着性について個別に質問を行った。その時、付着性が良いと評価した場合を3点、良くも悪くもないと評価した場合を2点、付着性が悪いと評価した場合を1点として、全員の答えを合計した。

7.2 [光沢評価]

試料のマニキュア液を、前記の平均年齢23.2才の一般女性7名に一週間使用してもらい、その後に光沢の評価について調査を行った。その時、光沢が良いと評価した場合を3点、良くも悪くもないと評価した場合を2点、光沢が悪いと評価した場合を1点として、全員の答えを合計した。以上の結果を表5に示す。

【0111】実施例17：シリコーン共重合体P-70含有的着色マニキュア液の調製および評価試験

実施例16で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例2で得たシリコーン共重合体P-70に変えた以外は、着色マニキュア液の調製および評価試験

験とも実施例16と同様に行った。結果を表5に示す。

【0112】実施例18：シリコーン共重合体PN-20含有的着色マニキュア液の調製および評価試験

実施例16で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例3で得たシリコーン共重合体PN-20に変えた以外は、着色マニキュア液の調製および評価試験とも実施例16と同様に行った。結果を表5に示す。

【0113】実施例19：シリコーン共重合体PN-50含有的着色マニキュア液の調製および評価試験

実施例16で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例4で得たシリコーン共重合体PN-50に変えた以外は、着色マニキュア液の調製および評価試験とも実施例16と同様に行った。結果を表5に示す。

【0114】実施例20：シリコーン共重合体PN-80含有的着色マニキュア液の調製および評価試験

実施例16で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70を合成例5で得たシリコーン共重合体PN-80に変えた以外は、着色マニキュア液の調製および評価試験とも実施例16と同様に行った。結果を表5に示す。

【0115】比較例4：比較試験用着色マニキュア液の調製および評価試験

実施例16で用いた原料のうち、シリコーン共重合体PN-70をすべてポリジメチルシロキサン(信越化学工業社製、商品名KF96A)に変えた以外は、着色マニキュア液の調製および評価試験とも実施例16と同様に行った。結果を表5に示す。

【0116】

【表5】

表5. 着色マニキュア液の評価試験

	実施例					比較例
	16	17	18	19	20	
シリコーン共重合体	PN-70	PN-70	PN-20	PN-50	PN-80	KF96A
付着性評価	12点	15点	13点	18点	16点	10点
光沢評価	19点	18点	10点	14点	11点	9点

【0117】参考例1：ファンデーション(重合体ビーズ)の製造例

合成例2で得られたP-70のシリコーン共重合体を実験用ミルにて微粒子に粉碎(切断)した。ミル処理の過程で一定時間毎に少量のサンプルを取りだし、光学顕微鏡で観察し樹脂の粒径で100μmのオーダーのものが観察されなくなるまで行った。ファンデーション用の微粒子化も可能であることがわかる。

【0118】以上の結果から、本発明のシリコーン化合物を用いた参考例1は、化合物が芳香族アルキル基をシ

ロキサン連鎖中に多く組み込んだシリコーン素材であるため、紫外線吸収剤として紫外線を皮膚や頭髪から守る効果に優れる。本発明のシリコーン化合物を用いた皮膚用化粧料は、比較例1に比べて、実施例1~5は、評価試験の結果から、紫外線から守る効果の点で優れている。本発明のシリコーン化合物を用いた口紅用化粧料は、比較例2に比べて、実施例6~10は、転写試験の結果から、耐水性、耐油性の点で優れている。本発明の式(1)で表されるシリコーン化合物を用いたヘアオイルは、比較例3に比べて、実施例11~15は、性能試

験の結果から、べたつき感、くし通りやすさおよび毛髪のつやの点で優れている。また、本発明の式(1)で表されるシリコーン化合物を配合したマニキュアは、比較

例4に比べて、実施例16～20は、付着試験、塗膜の光沢性評価が優れていることが分かる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	(参考)
C 08 G 77/455		C 08 G 77/455	

F ターム(参考) 4C083 AB232 AB242 AB442 AC012
AC022 AC032 AC092 AC342
AC352 AC422 AC442 AC862
AD072 AD151 AD152 AD262
BB21 CC02 CC13 CC28 CC33
EE07 EE17 FF01
4J035 BA02 CA18M CA191 GA06
GB05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**